

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04294059
PUBLICATION DATE : 19-10-92

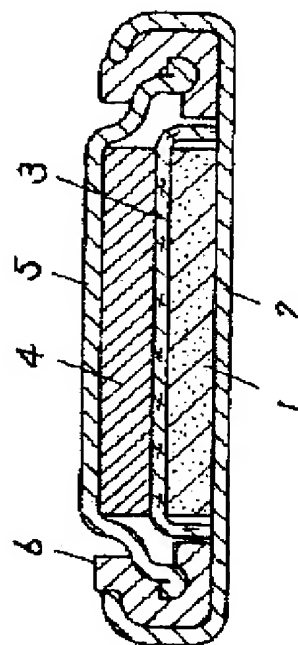
APPLICATION DATE : 25-03-91
APPLICATION NUMBER : 03060049

APPLICANT : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD;

INVENTOR : TOYOGUCHI YOSHINORI;

INT.CL. : H01M 4/02 H01M 10/40

TITLE : NEGATIVE ELECTRODE FOR
SECONDARY BATTERY WITH
NON-AQUEOUS ELECTROLYTE



ABSTRACT : PURPOSE: To provide a negative electrode for non-aqueous electrolyte secondary battery excellent in the charging/discharging cyclic characteristics.

CONSTITUTION: A non-aqueous electrolyte secondary battery includes a positive electrode 1 and a negative electrode 4 made chiefly from a metal powder, which can store and release Li. The surface of metal powder as the neg. electrode active substance of this battery is covered with another metal, which presents ample ductility. This suppresses occurrence of insufficient collection of electricity likely to be generated when the electrode is turned into particulates at charging and discharging, and a non-aqueous electrolyte secondary battery is obtained which excels in charging/discharging cyclic characteristics.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-294059

(43) 公開日 平成4年(1992)10月19日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/02 10/40	D 8939-4K Z 8939-4K			

審査請求 未請求 請求項の数3(全4頁)

(21) 出願番号	特願平3-60049	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成3年(1991)3月25日	(72) 発明者	伊藤 修二 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72) 発明者	長谷川 正樹 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72) 発明者	村井 祐之 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 小銀治 明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用負極

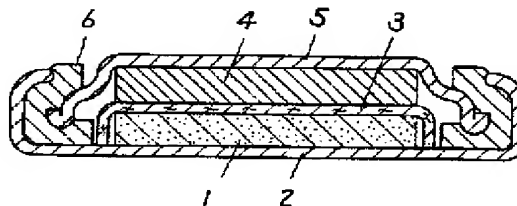
(57) 【要約】

【目的】 本発明は充放電サイクル特性に優れた非水電解質二次電池用負極を提供することを目的とする。

【構成】 正極1とリチウムを吸蔵、放出することができる金属粉末を主体とする負極4で構成される非水電解質二次電池の負極活物質である金属粉末表面を他の金属で被覆する。

【効果】 負極活物質である金属粉末表面を展性、延性に富む金属で被覆することで、充放電時の電極の微粉化より生じる集電不良が抑制され、充放電サイクル特性に優れた非水電解質二次電池用負極を得ることができる。

4 - 負 極



【特許請求の範囲】

【請求項1】リチウムを吸蔵、放出することのできる金属粉末活物質の表面を、他の金属で被覆した非水電解質二次電池用負極。

【請求項2】被覆金属が銅、ニッケルのうち少なくとも1種から選ばれる請求項1記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項3】リチウムを吸蔵、放出することができる金属粉末活物質が、アルミニウム、錫、鉛、インジウム、ビスマスのうち少なくとも1種から選ばれる請求項1記載の非水電解質二次電池用負極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は非水電解質二次電池用負極に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウムまたはリチウム化合物を負極とする非水電解質二次電池は、高電圧で高エネルギー密度が期待され、多くの研究が行なわれている。

【0003】これまで非水電解質二次電池の正極活物質には、 V_2O_5 、 Cr_2O_3 、 MnO_2 、 TiS_2 、 MoS_2 などの遷移金属の酸化物およびカルコゲン化合物が知られており、これらは層状もしくはトンネル構造を有し、リチウムイオンが出入りできる結晶構造を持つ。

【0004】一方、負極活物質には、金属リチウム、リチウムを吸蔵、放出できるリチウム-アルミニウムなどのリチウム合金などが知られている。しかしながら金属リチウムを負極活物質に用いた場合、充電時にリチウム表面に樹枝状にリチウムが析出し、正極と接して短絡を生じる。リチウム合金を用いた場合、リチウムの電位よりも負な電位における充電ではリチウムの樹枝状成長が抑えられるものの、リチウムの電位より卑な電位まで充電すると金属リチウム同様、リチウムの樹枝状成長が生じる。また深い充放電を繰り返すと電極の微細化が生じ、サイクル特性が良くないなどの欠点を有しており、未だ充分な特性が得られていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このような問題を解決する手段として、リチウムを吸蔵、放出することのできる金属粉末と導電剤の混合物を負極に用いることで、充放電時の金属の微粉化による脱落もしくは、それに伴う集電不良を改善する試みがなされている。しかしながら、単に金属粉末と導電剤を混合しただけでは、充放電を繰り返すとともに金属粉末の微粉化が生じ導電剤との界面接合が不十分となり、容量が低下するという問題点を有していた。本発明はこのような問題点を解決し、充放電サイクル特性の優れた非水電解質二次電池用負極を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため

に、本発明の非水電解質二次電池用負極は、リチウムを吸蔵、放出することのできる金属粉末活物質の表面を他の金属で被覆したものである。

【0007】

【作用】この構成により本発明の非水電解質二次電池用負極は、リチウムを吸蔵、放出することのできる金属粉末を活物質とする非水電解質二次電池の負極において、前記金属粉末の表面を展性、延性に富む金属で被覆することにより、充放電に伴う金属粉末の微粉化が抑制され導電剤との界面接合が保持されるようになる。その結果、充放電を繰り返しても、金属粉末と導電剤の界面接合は充分保持され、比較的少ないサイクル数で充放電容量が低下することがなくなり、安定した電池特性を有する非水電解質二次電池用負極を構成することが可能となる。被覆法としては、多孔性被覆が可能な無電解メッキ法がよい。

【0008】金属粉末としては、リチウムを比較的簡単に吸蔵、放出することができるアルミニウム、錫、鉛、インジウム、ビスマスが、被覆金属としては展性、延性に富む銅やニッケルが好ましく、導電剤には、黒鉛もしくはカーボンブラックが好ましい。

【0009】

【実施例】以下本発明の一実施例の非水電解質二次電池用負極について図面を基にして説明する。本実施例では、負極活物質にリチウムを吸蔵、放出することができ200メッシュパスのアルミニウム粉末、被覆金属として銅、導電剤としてアセチレンブラックを用いた負極で構成した電池について説明する。また比較例として金属被覆していないアルミニウム粉末を用いた負極で構成した電池も示す。

【0010】アルミニウム粉末表面への銅の被覆は無電解メッキ法により、被覆量が銅で被覆したアルミニウム粉末重量に対して5重量%、10重量%、15重量%、20重量%、25重量%となるように行なった。

【0011】負極は、銅で被覆したアルミニウム粉末と導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてポリエチレン樹脂を重量比で47.5:47.5:5の割合で混合し、得られた負極合剤0.1gを直径17.5mmに2トン/cm²でプレス成型することで作製した。正極活物質には $LiCoO_2$ を用い、正極は $LiCoO_2$ と導電剤であるアセチレンブラックと、結着剤であるポリ4フッカルビレン樹脂を重量比で7:2:1の割合で混合し、得られた正極合剤0.2gを直径17.5mmに2トン/cm²でプレス成型することで作製した。図1において、成型した正極1をケース2に置く。正極1の上にセパレータ3としての多孔性ポリプロピレンフィルムを置いた。負極4を、ポリプロピレン製ガスケット6を付けた封口板5に圧着した。非水電解質として、1モル/lの過塩素酸リチウムを溶解した体積比で1対1のプロピレンカーボネートと、ジメトキシエタン

の混合溶媒を用い、これをセパレータ3上および負極4上加えた。その後電池を封口した。

【0012】なお比較例である銅を被覆していないアルミニウム粉末を負極に用いた電池も同様の方法で作製した。

【0013】以上、6種類の電池の充放電サイクル特性の比較を行なった。なお本実施例では、負極の充放電サイクル試験を行なうため、正極は、正極によるサイクル劣化を除外できるだけの充分な正極容量をもつ条件で電*

*池を構成している。充放電サイクル試験は、充放電電流1mA、電圧範囲4.0Vから3.0Vの間で定電流充放電することで行なった。

【0014】(表1)に初期放電容量ならびに50サイクル目の放電容量、また初期放電容量に対する50サイクル目の放電容量の容量維持率を示す。

【0015】

【表1】

	被覆率 (重量%)					
	0	5	10	15	20	25
初期放電容量(mAh)	6.7	6.9	6.8	6.5	6.0	5.7
50サイクル目の放電容量(mAh) (容量維持率(%))	2.5 (38)	5.1 (74)	5.2 (76)	5.3 (82)	5.0 (84)	4.8 (85)

(表1)に示すように、銅で被覆していない比較例の電池は、初期6.7mAhの放電容量を示すが、サイクルとともに容量が低下し50サイクル後の放電容量維持率が40%程度まで低下する。一方銅を被覆したものは、いずれも50サイクル後の容量維持率が70%以上とサイクル特性が向上し、また初期放電容量においても被覆量が5重量%、10重量%のものは増加した。被覆量が増加するにしたがい容量維持率は増加するが、初期放電容量においては被覆量が15重量%以上になると、表面被覆銅が電極反応を阻害し低下する傾向が見られた。50サイクル後の充放電サイクル結果においては、15重量%被覆したものが5.3mAhと最も高い放電容量を示した。電池のエネルギー密度を考えた場合、被覆量としては25重量%以下が好ましい。

【0016】以上のように、アルミニウム表面に展性、延性に富む銅を被覆することにより、充放電に伴うアルミニウム粉末の微粉化が抑制され導電剤との界面接合が保持され、サイクル特性の優れた非水電解質二次電池を作製できることを確認した。また被覆量が5重量%、10重量%においては、銅を被覆していない比較例よりも集電性が向上し、初期放電容量においても向上した。

【0017】本実施例では、金属粉末としてアルミニウム、被覆金属として銅、導電剤としてアセチレンブラ

ク20の組合せで説明したが、同様にリチウムを吸蔵、放出しリチウムと合金形成することのできるスズ、鉛、インジウム、ビスマス粉末、被覆金属としてニッケル、導電剤として黒鉛、カーボンブラックのいずれの組合せにおいても、ほぼ同様の効果が得られることを確認した。

【0018】

【発明の効果】以上の実施例の説明で明らかなように、本発明の非水電解質二次電池用負極によれば、リチウムを吸蔵、放出することのできる金属粉末活物質の表面を展性、延性に富む金属で被覆することで、優れた充放電サイクル特性を有する非水電解質二次電池用負極を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の非水電解質二次電池負極を用いた電池の縦断面図

【符号の説明】

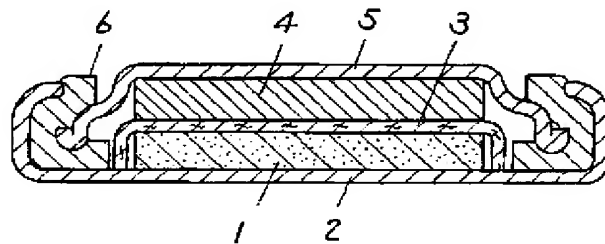
- 1 正極
- 2 ケース
- 3 セパレータ
- 4 負極
- 5 封口板
- 6 ガスケット

(4)

特開平4-294059

【図1】

4 ... 負極



フロントページの続き

(72)発明者 美藤 靖彦
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 豊口 古徳
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内